PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-046345

(43)Date of publication of application: 17.02.1992

(51)Int.CI.

G03F 7/075 C08K 5/23 C08L 79/04 C08L 79/06 C08L 79/08 C08L 81/00 G03F 7/022 G03F 7/039 G03F 7/075 H01L 21/027

(21)Application number : 02-154049

(22)Date of filing:

14.06.1990

(71)Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(72)Inventor: TAKEUCHI ETSU

BANBA TOSHIO TAKEDA TOSHIRO TOKO AKIRA

(54) POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the novel positive type photosensitive resin having both of superior adhesion and mechanical characteristics without impairing superior workability and heat resistance by adding an aromatic polymer to a specified photosensitive composition.

CONSTITUTION: This composition comprises the precursor (A) of polybenzoxazole, one or more of organic solvent-soluble aromatic or heterocyclic polymers or their precursors (B), as follows; polyimide, polybenzoimidazole, polybenzothiazole, polytriazole, polyoxadiazole, polythiadiazole, polybenzoxadinone, polyquinazolindione, polyimidoisoindoloquinazolindione, polyquinazolone, polyquinacridone, polyanthrazoline, polyindophenazine, and polyhydantoin, and a photosensitive diazoquinone compound (C), in an A:B:C weight proportion of 100:1–100:1–100, thus permitting conventional defects, such as mechanical characteristics, adhesion to a support after development, and heat resistance to be remarkably improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑲ 日本 国 特 許 庁(JP)

① 特許出願公開

◎ 公開特許公報(A) 平4-46345

⑤Int. Cl. ⁵G 03 F 7/075C 08 K 5/23

職別記号 5 1 1

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)2月17日

7124-2H

7352-4M H 01 L 21/30

301 R*

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

の発明の名称 ポジ型感光性樹脂組成物

②特 願 平2-154049

②出 願 平2(1990)6月14日

個発 明 者 竹 内 江 津 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト 株式会社内

@発 明 者 竹 田 敏 郎 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト 株式会社内

@発 明 者 都 甲 明 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト 株式会社内

⑪出 願 人 住友ペークライト株式 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 会社

最終頁に続く

BB 447 25

1. 発明の名称

ポジ型感光性樹脂組成物

2.特許請求の範囲

(2) 芳香族基あるいは複素環基よりなるポリマー又はその前駆体(B)が下記式(I)で示されるポリシロキサンユニットを結合してなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポジ型感光性機脂組成物。

(式中、R₁~ •は、1 価の無置換あるいは置換された脂肪族あるいは芳香族炭化水素基であり、 1 は 1~5以下の自然数)

- (3) 芳香族基あるいは複素環基よりなる前駆体 (B)がポリアミック酸であることを特徴とする 特許請求の範囲第1項及び第2項記載のポジ型 感光性樹脂組成物。
- (4) 感光性ジアゾキノン化合物が下記式(II) ~ (V)で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1~3項記載のポジ型感光性樹脂組成物。

特開平4-46345 (2)

(式中、Q1~eは水素原元または -SO2-であり、Q1~a及びQ3~eのうち、それぞれ少なくとも1個は O= である)

耐熱性及び機械特性を有するポリイミドなどの高 耐熱性ポリマーをパッシベーション膜、パッファ コート膜などのチップ保護膜、あるいは層間絶縁 膜に用いることにより、これらの問題点が解決で きることが知られている。また近年これらの半導 体製造用高耐熱性ポリマーとして感光性ポリイミ ドが注目を集めている(例えば、特公昭55-30207 号公報、特開昭54-145794号公報など)。これは、 ポリイミド樹脂自体に感光性を付与したものであ り、レジストを用いることなく配線用のピアホー ルを作製することができる。そのためピアホール 作製時にレジストの塗布/剥離といった工程が不 要となる。さらに、その加工時にヒドラジンや含 ハロゲン溶媒などの有害な薬品を使用せず、通常 の有機溶剤を用いるため、操作の安全性や環境汚 染の防止の面においても優れた特長を有している。 その中でも注目すべき新しい感光性樹脂として、 ポリペンゾオキサゾールとジアゾキノン化合物よ り構成されるポジ型感光性ポリベンゾオキサゾー ル(例えば、特公平1-48862号公報など)を挙げ

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高感度、高解像度であると共に高密 着性、高強度、高熱安定性を有し、加工性及び信 頼性に優れたポジ型感光性樹脂組成物に関するも のである。

[従来の技術]

ることができる。これは高い耐熱性、易加工性に加え、低誘電率などの優れた電気特性、 微細細の 性、感度をもち、ウェハーコート用途の みないず 層間絶縁膜用御脂としての可能性を有してホールの また、このボジ型の感光性樹脂は、ピアホールの の 飲去をアルカリ性水溶液を用いて行うな 部の の 従来の感光性ポリイミドのような 有機 溶 必要とせず、作業の安定性は更に向上している。

特開平 4-46345 **(3)**

困難である。このように、現状でのポジ型ポリベンゾオキサゾールは、優れた長所と共に数々の重大な欠点も有しており、その用途も強く制限されているのが現状である。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、ボジ型感光性のボリベンゾオキサゾールの有する優れた加工性、耐熱性を損うことなく、優れた密着性及び機械特性をも併せ有する新しいボジ型の感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明は、ポリベンゾオキサゾールの前駆体(A)、有機溶剤に可溶な芳香族基あるいは複素環基よりなる高耐熱性ポリマーあるいはその前駆体(B)、感光性ジアゾキノン化合物(C)を、(A)100重量部に対し(B)1~100重量部、(C)1~100重量部を配したポジ型の感光性樹脂組成物である。

[作用]

本発明におけるポリペンゾオキサゾール前駆体(A)としては、下記一般式〔VI〕あるいは〔VI〕

などを挙げることができる。ここで、X2、X4は

で示されるポリアミドアルコール

又はポリアミドフェノールである。ここで、m.n は1~500の自然数であり、Ariとしては、

(X」は、炭素数1~6の1 価の炭化水素基、あるいはハロゲン化炭化水素基又は水素)などを挙げることができる。 Ar2としては、

のいずれか、

(Y₁~•は、炭素数1~6の1 価の炭化水素基あるいはハロゲン価炭化水素基)

 X_3 、 X_5 は、上記(VI)の Ar_1 の例として挙げた 上記官能基中のいずれか、P、Q は、 $1\sim 100$ の自 然数あるいは 0である。 Ar_3 としては、

などを挙げることができる。

本発明のポリペンゾオキサゾール前駆体の製造 方法は、Ariの構造を有するジヒドロキシジアミンとAraの構造を有するジカルボン酸二酸クロリドとの組合、あるいはAriの構造を有するジヒドロキシジアミンとAraの構造を有するジカルボン酸のジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水組合剤存在下での総合、Araの構造を有するヒドロキシアミノ酸の脱水総合剤存在下での組合などの

特開平 4-46345 (4)

方法により得ることができる。さらに、樹脂の光パターン形成能(透明性、アルカリに対する溶解性)、樹脂の基板への密発性向上のために、ノー4ーヒドロキシフェニル)ーへキサフルオロブロルンとしてイソフタル酸、テレフタル酸、カロギンとしてイソフタル酸、カロン酸の二酸の一般であることが望ましい。

イミダゾール、ポリイミダゾピロロン、ポリベン ソチアソール、ポリトリアソール、ポリオキサジ アゾール、ポリチアジアゾール、ポリペンゾキサ ジノン、ポリキナゾリンジオン、ポリイミドイソ インドロキナゾリンジオン、ポリキナゾロン、ポ リキナクリドン、ポリアントラゾリン、ポリイン ドフェナジン、ポリヒダントイン、あるいはこれ らポリマーの前駆体としてのポリアミック酸、ポ リアミドアミン、ポリアミドチオール、ポリヒド ラジジン、ポリヒドラジド、ポリチオヒドラジド、 ポリ尿素酸、ポリアミック酸モノアミドなどが挙 けられる。これらのポリマー及びその前駆体は、 高い耐熱性を実現させるために、上記Arı~ゥで示 されるような芳香族基あるいは複素環基によって 構成されることが必要である。中でもより効果的 に可挽性及び耐熱性を向上せしめるためには、下 記式(Mi)で示される構造のポリアミック酸が望 ましい。

熱性ポリマーとしては、ポリイミド、ポリベンゾ

ここで、rは1~500の自然数であり、Araとしては、

など、Arsとしては

(Xe~7は、直接結合、-0-、-C-、-S-、

などをそれぞれ挙げることができるが、より好ま しくはAr4が

の組合せである。

さらに、上記耐熱ポリマーに下記式(1)

で示されるシロキサンユニットを結合ではより、樹脂の基板に対する密着性が飛躍的るで、現場である。ここでR1~4は、1 価の無数を変換を表して、1 では、1 でののはないない。 またがはないない。 または1~5の自然がリマール100重量部に対する。はボリベングオキサゾール100重量部に対しる。 はばいりないない。 またが近量が1 の重量が1 重量が1 を対しない。 またが低間を変更が低い。 またが低いのではありまた。 を変更性が低いない。 を変更性が低いない。 を変更性が低いない。 を変更性が低いない。

特開平 4-46345(5)

本発明におけるジアゾキノン化合物は、0-ペン ゾキノンジアジドあるいは0-ナフトキノンジアジ ド構造を有する化合物であり、それらの感光性に ついては米国待許明細書第2772972号、第2797213 号、第3669658号等より公知である。すなわち、 ジアゾキノン化合物自体はアルカリ水溶液に難溶 な物質であるが、露光によってカルポキシル基を 生成し、アルカリ水溶液に易溶となる。この特性 を利用して、ジアゾキノン化合物をアルカリ可溶 ポリマー中に存在させることにより、ポリマーに 露光/未露光でのアルカリ水溶液に対する溶解度・ 差を生じせしめ、光パターニングが可能となる。 本発明においては、アルカリ可溶ポリマーとして、 ポリベンゾオキサゾール前駆体が用いられている。 このジアゾキノン化合物には、光に対する感度に 優れること、ポリマーに添加したときそのポリマ ーのアルカリ水溶液に対する溶解性を強く低減し、 露光後は逆にポリマーの溶解度を著しく増加させ ること、ポリマーのフィルムの基板への密着性を 損ねず、望ましくは密着性を逆に向上させること、

ポリマーの着色を抑え、光の吸収による態度低下を抑えること、ポリマーの耐熱性を摂ねず、望ましくは耐熱性を逆に向上させること、などの特性が要求される。これらについて望ましい効果を得ることのできるジアゾキノン化合物として、

$$a_{1}-0 \longrightarrow c \xrightarrow{c \mapsto c \mapsto c} c \longrightarrow -0-0$$

(式中、Q1~eは水素原子または O=SO2-であり、Q1~2及びQ3~eのうち、それぞれ少な くとも1個は Nt である)

などを挙げることができる。これらジアゾキノン化合物の組成物への添加量は、ポリベンゾオキサゾール100重量部に対し、1~100重量部、好ましくは5~50重量部である。添加量が1重量部より少ない場合、樹脂の光パターニング性が不良であり、逆に100重量部よりも多い場合、フィルムの強度が若しく低下する。

本発明におけるボジ型感光性樹脂組成物中には、 レベリング剤、密着性向上剤などの添加剤を添加 することも可能である。

これらの成分を溶媒に溶解し、得られたワニスをスピンコート法等で基板上に釜布、露光、アルカリ水溶液による現像、水によるリンス、熱硬化の各工程によって基板上に樹脂パターンを得ることが可能である。

溶剤としては、N-メチルピロリドン、N.N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミド、酢酸-2-メトキシエチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ア-ブチロラクトン等の有機溶剤が使用可能であるが、N-メチルピロリドンの使用が望ましい。露光は紫外/可視光線、例えば、高圧水銀灯による 8線(波長436nm)、1線(波長365nm)などにより可能である。硬化は、空気中あるいは窒素中300~400℃で行うことにより耐熱性、密替性並びに機械強度に優れた樹脂パターンが生成する。

[実施例]

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、 本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に 限定されるものではない。

(実施例1)

β.β-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル)-ヘキサフルオロブロバン 63重量部を乾燥ジメチ ルアセトアミド 295重量部に溶解し、ビリジン 7 2重量部を加えた後、乾燥窒素気流下-15℃にお

特開平4~46345(6)

いてイソフタル酸ジクロリド 37重量部をシクロヘキサノン 105重量部に溶解したものを30分かけて滴下する。滴下終了後、系を室温まで戻しつつ、5時間乾燥窒素気流下撹拌を続ける。その後、系全体を水 600重量部中に滴下し、不溶部を適別して集め、減圧乾燥することによってポリベンゾオキサゾール前駆体を得る。次に、該前駆体 30重量部と、下記構造式で示される感光性ジアゾキノン化合物(IX)6重量部

耐熱性ポリマー前駆体として下記構造式で示され るポリアミック酸〔X〕5.5重量部を

N-メチルピロリドン 70重量部に溶解することに

てもパターン形状には何の変化も生じず良好であった。また、別に感光性ワニスを同様にシリコンウェハー上に塗布し、ブリベーク、加熱硬化を行い、得られた塗膜を1mm角に100個碁盤目カットし、セロハンテーブを貼りつけ、引き剥がして、塗膜をシリコンウェハー上より剝がそうとしたが、剥がれた塗膜の数(これを「硬化膜密着性」と称する)は 0であり、硬化膜のウェハーへの密着性も優れていることが確認された。

さらに、この感光性ワニスをアルミ板上に同様に塗布、プリペーク、加熱硬化の後、アルミ板を塩化第二鉄溶液で溶解除去し、フィルムを得た。このフィルムの引張強度は 8.3 kg/mm²と大きく、熱重量分析による重量減少開始温度も 392℃と高いものであった。これらの結果をまとめて第1表に示す。

このようにして、微細パターンの形成が可能であり、なおかつ優れた密着性、機械強度、耐熱性を有する樹脂を得ることができた。

よって感光性ワニスが得られる。この感光性ワニ スをシリコンウェハー上にスピンコーターを用い て塗布、オープン中70℃で1時間乾燥し、厚さ約 約10月回の金膜を得る。この塗膜に凸版印刷佛製 マスク (テストチャートNo.1: 幅50μm~0.88μm の残しパターン及び抜きパターンが描かれている) を通して高圧水銀灯からの紫外光線を200mJ/cm² 照射した後、0.85%テトラメチルアンモニウムヒ ドロキシド水溶液に30秒浸液することによって器 光部を溶解除去した後、水で30秒間現像液を洗い 流した(リンス)。その結果、シリコンウェハー 上に膜厚8.7μ 重の微細な塗膜のパターンが形成さ れ、ウェハーより剥離を起こさない最小の残しパ ターンの幅(以下この値を「現像時密着性」と称 する)が5µ■と微細パターンにおいても現像時の 塗膜のハガレが抑制されていることが確認された。 また、この感光性ワニスを調整後1週間冷凍保存 の後も、全く同様のパターン形成が可能であった。 このパターンをオープン中30分/150℃、30分/ 250 C、30分/350 Cの順で加熱、樹脂を硬化させ

(実施例2)

実施例1においてポリアミック酸(X)の代りに下記構造式で示されるシロキサン変性ポリアミック酸(XI)を同量使用して実施例1と同様の操作を行った。その結果を第1表に示す。

実施例1の結果に比べ、熱分解開始温度が380 ℃と若干低下するものの「現像時密着性」は 2μ ■とさらに向上し、その他の性能も実施例1同様 に高水準のものであった。

(実施例3)

実施例1において感光性ジアゾキノン化合物 6 重量部(IX)の代りに下記構造式で示される感光性ジアゾキノン化合物(XII)11.8重量部を使用して実施例1と同様の操作を行った。その結果を第1表に示す。

特開平 4-46345 (7)

実施例1の結果に比べ、パターン形成後の膜厚が 7.8μmと若干低下するものの熱分解開始温度は 404℃と更に向上し、その他の性能も実施例1同様に高水準のものであった。

(実施例4)

実施例2において感光性ジアゾキノン化合物 (IX)6重量部の代りに上記構造式で示される感光性ジアゾキノン化合物 (XII)11.8重量部を使用して実施例2と阿様の操作を行った。その結果を第1表に示す。

実施例2の結果に比べ、パターン形成後の膜厚が 7.6μ mと若干低下するものの熱分解開始温度は 390℃と更に向上し、現像時密替性などその他の性能も実施例2同様に高水準のものであった。 (比較例1)

実施例1において感光性ジアゾキノン化合物

も感光性ワニス調整後1週間冷凍保存を行うとパターン形成が不能となり、ワニスの保存安定性も 不良であることが確認された。

(比較例4)

実施例 1 においてポリアミック酸(X)の添加量を 5.5重量部から 0.15重量部に減らして実施例 1 と同様の操作を行った。その結果を第 1 表に示す。

塗膜の現像時密着性及び硬化膜密着性は共に悪いものであった。また生成フィルムは非常に脆く、引張強度は、僅かに 1.2kg/●■²であった。また熱分解開始温度も 362℃と実施例と比べて低いものであった。

[発明の効果]

本発明の特徴は、ポリペンゾオキサゾールと感 光性ジアゾキノンからなる感光性組成物に、耐熱 性、可挠性、密着性に優れた芳香族ポリマー、あ るいはシロキサン変性芳香族ポリマーを添加させ たことである。その結果、感光性ポリペンゾオキ サゾールの優れた光パターン形成能、電気特性及 (IX)の添加量を 6重量部から 36重量部に増や して実施例1と関模の操作を行った。その結果を 第1表に示す。

硬化後の整膜がたいへん脆く、アルミ板溶解後、 自己保持性のあるフィルムが生成せず、引張強度 等の測定用試験片を得ることができなかった。

(比較例2)

実施例1において感光性ジアゾキノン化合物 (IX)の添加量を 6重量部から 0.15重量部に減らして実施例1と同様の操作を行った。その結果を第1表に示す。

現像時、塗膜の露光部と未露光部との間の溶解 度の差が小さく、パターンを得ることができなか った。

(比較例3)

実施例1においてポリアミック酸(X)の添加量を 5.5重量部から 36重量部に増やして実施例 1 と同様の操作を行った。その結果を第1 表に示す。

パターン形成後の膜厚は 1.5 ■■と小さく、しか

び耐熱性を摂うことなく、その欠点であった機械 特性、現像時及び硬化後の基板への密着性、さら に耐熱性をも著しく改善することが可能となった。

特開平4-46345 (B)

第1表

	耐熱性ポリマー			感光性》、77、4/2化合物		パターン 形成後	現像時 密着性	使化與 密着性	引張強度	烈分解 開始温度	保存 安定性
	構造 *1	添加量 *2	シロキサン 類長	構造*1	添加量 *2	版度 (μα)	#3 (μ∎)	(個/100個)	(kg/mm²)	(°C)	*5
実施例1	(X)	5.5	*6	(IX)	6	8.7	5	0	8.3	392	0
実施例2	(XI)	5.5	1	(IX)	в	8.5	2	0	8.1	381	0
実施例3	(X)	5.5	*6	(IIX)	11.8	7.8	5	0	8.5	404	0
実施例 4	(XI)	5.5	1	(XII)	11.8	7.6	2	0	8.3	390	0
比較例1	(X)	5.5	*6	(IX)	3 6	9.5	50	100	*8	-	0
比較例2	(X)	5.5	*6	(XI)	0.15	* 7	_	0	10.3	400	×
比較例3	(X)	36	* 6	(XI)	6	1.5	-	0	12.1	408	×
比較例4	(x)	0.15	* 6	(XI)	6	9.0	50	100	1.2	362	0

*1:本文記載の構造式の番号

- *2:ポリベンゾオキサゾール30重量部当りの添加量(単位:重量部)
- *3:現像時剥離を起こさない最も微細な残しパターンの幅。小さい方が現像時密着性に優れる。
- *4:1回角の硬化後の塗膜100個のうちセロハンテープによって剥離を起こす塗膜の個数。小さい方が硬化膜密着性に優れる。
- *5:感光性ワニス調整後冷凍保存一週間後におけるパターン形成能の有無(○··有、×··無)
- *6: 耐熱性ポリマー中にシロキサンユニットを含有しない。
- *7:パターン形成不能
- *8:フィルム形成不能

第1頁の続き

14 - 74-64201	-				
⑤Int.Cl.	5	識別記号	庁内整理番号		
C 08 L	79/04	LRA	8830-4 J		
	79/06 79/08 81/00	LRC LRF	8830-4 J 7167-4 J		
G 03 F	7/022 7/039	5 0 1	7124-2H 7124-2H		
H 01 L	7/075 21/027	5 2 1	7124-2H		